

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-111827

(43)公開日 平成6年(1994)4月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 M 4/86	B	8821-4K		
8/10				

審査請求 未請求 請求項の数 4(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-256805

(22)出願日 平成4年(1992)9月25日

(71)出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(71)出願人 391016716

ストーンハルト・アソシエーツ・インコーポ
レーテッド

STONEHART ASSOCIATE
S INCORPORATED

アメリカ合衆国 06443 コネチカット州、
マジソン、コテージ・ロード17、ビー・オ
ー・ボックス1220

(74)代理人 弁理士 松浦 憲三

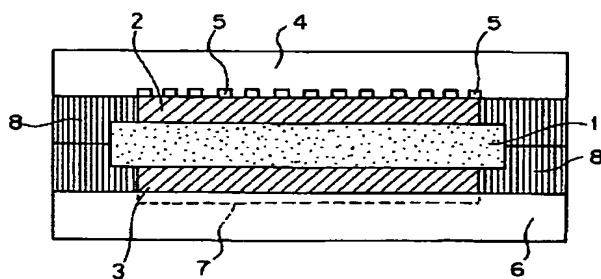
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子固体電解質型燃料電池

(57)【要約】

【目的】 イオン交換膜の比抵抗を小さくしてイオン伝導性を改良することができると共に、無加湿運転が可能な水分管理のできる高分子固体電解質型燃料電池を提供する。

【構成】 カソード用集電体1、カソード用触媒層2、イオン交換膜3、アノード用触媒層4、及びアノード用集電体5が積層して一体化された固体電解質燃料電池に於いて、イオン交換膜3、カソード用触媒層1、及びアノード用触媒層に微細粒子のシリカ及び／又は繊維状のシリカファイバーが含有されている。これにより、電池の比抵抗を小さくしてイオン伝導性を改良すると共に、無加湿の運転ができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 カソード用集電体、カソード用触媒層、イオン交換膜、アノード用触媒層、及びアノード用集電体が積層され、前記カソード用触媒層に酸化性ガスが、前記アノード用触媒層に燃料ガスが供給される固体電解質燃料電池に於いて、

前記イオン交換膜、カソード用触媒層、及びアノード用触媒層のうち少なくともその1つに微細粒子のシリカ及び／又は繊維状のシリカファイバーが含有されていることを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 前記シリカは平均一次粒度が $0.1\mu\text{m}$ 以下であると共に、前記シリカファイバーは太さが $6\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1の高分子固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 前記イオン交換膜中のシリカ及び／又はシリカファイバーの含有率はイオン交換膜の重量に対して $0.01\sim 50$ 重量%であることを特徴とする請求項1の高分子固体電解質型燃料電池。

【請求項4】 前記カソード用触媒層、及びアノード用触媒層のシリカ及び／又はシリカファイバーの含有率は触媒槽の重量に対して $0.0006\sim 31$ 重量%であることを特徴とする請求項1の高分子固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、イオン交換膜を有する高分子固体電解質型燃料電池の電池性能の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は天然ガス等の化学エネルギーを化学反応によって直接に電気エネルギーに変換するもので、他の発電機（ガスエンジン、ガスタービン、ディーゼルエンジン等）に比べてクリーン且つ発電効率が高いという大きな特徴を有している。

【0003】燃料電池の種類にはリン酸型、アルカリ水溶液型、熔融炭酸塩型、固体電解質型、高分子固体電解質型等があるが、本発明に関する高分子固体電解質型燃料電池は他の燃料電池と比べてコンパクトで高い電流密度を取り出せることから、電気自動車、宇宙船用の電源として注目されている。そして、この高分子固体電解質型燃料電池の電池性能は以下に示す要因により大きく支配される。

(1) イオン交換膜はイオン伝導性が良いこと。即ち、イオン交換膜自体の比抵抗が小さいほどイオン伝導性は良くなり、高い電流密度を得ることができる。このことから、イオン交換膜のイオン伝導性の改良方法として、イオン交換膜の膜材である炭化水素系イオン交換樹脂、又はナフィオン（商品名…米国デュポン社が開発したパーフルオロカーボンスルホン酸）等のフッ素化樹脂等の高分子固体電解質中のイオン交換基の濃度を増すことが

提案されている。あるいは、膜を機械加工することによりイオン交換膜のイオン伝導性を改良する試みもなされている。

(2) イオン交換膜、アノード、及びカソードの水分管理が適正であること。即ち、イオン交換膜が乾燥すると、そのイオン伝導性が著しく低下し、電池の内部抵抗が増大して電池性能が低下する。また、アノード、カソードの水分状態について見ると、イオン交換膜中をアノードからカソードに向かって H^+ イオンが水分子を同伴する為、アノード側の水分が欠乏して乾燥しやすく H^+ イオンの移動を低下させる。一方、カソード側では電極反応により生成される水が過剰になると、反応ガスの流入を妨げスムーズな電極反応を阻害する。この為、アノード側では加湿を行い、カソード側では除湿を行って水分を適正に維持することが必要である。即ち、イオン交換膜、アノード、及びカソードの水分管理を適正に行うことより、電池性能を向上させることができる。このことから水分管理対策の1つとして、イオン交換膜に縫糸状の繊維を挟んでサンドイッチ構造にすることにより、繊維を介してイオン交換膜を加湿する方法が提案されている。また別の対策として、アノード側の反応ガスを水蒸気で加湿することにより間接的にイオン交換膜を加湿する方法が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、高分子固体電解質のイオン交換基の濃度を増すと、炭化水素系イオン交換樹脂は高分子の特徴である柔らかさが失われ、イオン交換膜とアノード又はイオン交換膜とカソードの接合が困難となり、燃料電池の製作が困難になるという問題がある。また、ナフィオン等のフッ素化樹脂の場合は、膜が流動化してしまう為、多くのイオン交換基の導入が技術的に困難であるという問題がある。

【0005】また、イオン交換膜の膜厚を薄くすると膜自体の機械的強度が小さくなり、イオン交換膜が損傷しやすいという問題がある。従って、現在、用い得るイオン交換膜のイオン伝導性は満足すべきものではなく、イオン伝導性の良いイオン交換膜が要望されている。一方、水分管理対策において、縫糸状の繊維をサンドイッチした構造にする方法は、イオン交換膜への加湿はできるものの、繊維を挟んでサンドイッチにする分だけ膜厚が厚くなりイオン伝導性の低下を招く為、根本的な解決にはなりにくい。また、反応ガスを水蒸気で加湿する方法は、水蒸気分だけ反応ガスが希釈される為、反応ガスの分圧低下を招くと共に、電極触媒層中の反応ガスの拡散も阻害される為、電池性能が低下する要因になる。更には、変動する負荷に追従して加湿する水蒸気の量を変動させることが難しい為、水分を充分供給できずに膜が乾燥したり、逆に触媒層を濡らし過ぎたりして、電池性能を低下させるという問題がある。

【0006】本発明はこのような事情に鑑みてなされた

もので、イオン交換膜の比抵抗を小さくしてイオン伝導性を改良することができると共に、無加湿運転が可能な水分管理のできる高分子固体電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決する為の手段】本発明を概説すれば、本発明は高分子固体電解質型燃料電池の電池性能を改良する発明であって、カソード用集電体、カソード用触媒層、イオン交換膜、アノード用触媒層、及びアノード用集電体が積層された高分子固体電解質型燃料電池に於いて、前記イオン交換膜、カソード用触媒層、及びアノード用触媒層のうち少なくともその1つに微細粒子のシリカ及

表1

高分子固体電解質の含水率及び比抵抗。

シリカ含有率 (%)	含水率 (%)	比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$) 80° C.
0.00	2.5	10.5
0.01	20.0	10.0
0.10	28.0	7.4
1.00	31.0	5.5
3.00	—	5.4
10.00	34.0	6.0
20.00	—	6.8
30.00	—	7.5
50.00	—	9.8

(備考) 表1では微細粒子のシリカを用いたが繊維状のシリカファイバーでも同様の結果が得られた。

【0009】即ち、本発明の高分子固体電解質型燃料電池によれば、イオン交換膜には、微細粒子のシリカ及び／又は繊維状のシリカファイバーが含有されている。これにより、イオン交換膜自体の比抵抗を小さくすることができるので、イオン交換膜のイオン伝導性が改良され電池性能を向上させることができる。そして、前記シリカ及び／又はシリカファイバーの含有によりイオン交換膜自体のイオン伝導性が改良される理由は、膜を構成する高分子固体電解質のクラスター構造モデルにより説明することができる。即ち、高分子固体電解質のイオン伝導機構はイオン交換基同志が集まって4 nm程度の空間を形成し、この空間同志が1 nm程度の連通管で接続されている。そして、前記空間に水が存在することによりイオンの移動が起こるとされている。一方、微粒子すなわち高比表面積のシリカは高い吸湿性を示す。このことから、イオン交換膜にシリカ及び／又はシリカファイバーが含有されることにより、前記空間における水の存在率が高まり、イオン交換膜のイオン伝導性が改良されるものと考えられる。

【0010】また、シリカ及び／又はシリカファイバーが含有されることにより、イオン交換膜全体が保持できる保水量を大きくすることができるので、イオン交換膜の乾燥を防止することができる。更には、シリカファイバーが含有された場合には、イオン交換膜の機械的強度

及び／又は繊維状のシリカファイバーが含有されていることを特徴とする。

【0008】本発明者らは表1に示すように、シリカ及び／又はシリカファイバーが含有された高分子固体電解質（ナフィオンを使用）は比抵抗が小さくなりイオン伝導性が改良されると共に含水率を高めることを見いだした。そして、これに基づいてイオン交換膜、カソード触媒層、及びアノード触媒層のうち、少なくともその1つに微細粒子のシリカ及び／又は繊維状のシリカファイバーが含有されていることにより、高分子固体電解質型燃料電池の電池性能を向上させたものである。

を大きくすることができる。これにより、イオン交換膜の膜厚を薄くしても膜の損傷が起きにくいので、膜厚を薄くすることによりイオン伝導性を改良することができる。

【0011】本発明において、含有される微細粒子のシリカは無定形の結晶構造を有し、平均一次粒度が0.1 μm 以下、好ましくは0.01 μm 以下が望ましい。また、シリカファイバーは太さが5 μm 以下であることが望ましい。なぜなら、平均一次粒度が0.1 μm 以上のシリカ及び太さが5 μm 以上のシリカファイバーの場合は、イオン交換膜の比抵抗を低下させる効果が小さく実用的でない。また、含有量としては、高分子固体電解質の重量に対して0.01～50重量%であり、好ましくは0.1～20重量%であることが望ましい。なぜなら、前記表1に示すように、高分子固体電解質に含有されるシリカの含有率が0.01重量%以下又は50重量%以上では、比抵抗の改良効果が認められなくなる。また、シリカ及び／又はシリカファイバーをイオン交換膜に含有させる場合は、シリカ及び／又はシリカファイバー及びイオン交換樹脂を夫々メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の親水性の溶剤に懸濁又溶解させた状態で混合すると、イオン交換膜の比抵抗が小さくなるので望ましい。この理由としては、親水性の溶剤を用いることにより、含有されるシリカが高分子固体電解質のイオン交換基（親水性）で形成される前記クラスター構造に近接した状態で含有され易くなること

が推定される。

【0012】また、イオン交換膜の膜材である高分子固体電解質としては、種々の電気化学装置にイオン交換膜として用いられるパーフルオロカーボンスルホン酸、ポリサルホン、パーフルオロカルボン酸、スチレンービニルベンゼンスルホン酸のカチオン交換樹脂、またスチレンーブタジエン系アニオン交換樹脂等を用いることができる。特に、パーフルオロカーボンスルホン酸（ナフィオン）は、耐薬品性、耐熱性に優れており好適である。

【0013】次に、カソード触媒層、アノード触媒層におけるシリカ及び／又はシリカファイバーの含有について説明する。本発明によれば、カソード触媒層にはシリカ及び／又はシリカファイバーが含有されている。これにより、カソード触媒層での電極反応で生成される水がガス気相に揮散するの防止することができるので、電池の作動の停止時又は低負荷時のようにカソードでの水の生成量が少ない時には、電池系内に一定の水分を保持することができる。また、高負荷時のようにカソードでの水の生成量が多い時（アノードやイオン交換膜の乾燥が発生し易い時）には、カソードの過剰水分がアノード側に逆拡散して、イオン交換膜及びアノードの水源としての役目を行うことができる。また、アノード触媒層にシリカ及び／又はシリカファイバーが含有されていることにより、アノードの乾燥を防止すると共に、カソード側からアノード側への水分の逆拡散を助長する役目を行うことができる。

【0014】また、カソード触媒層、アノード触媒層に含有されるシリカ及び／又はシリカファイバーは、イオン交換膜に含有されたものと同じである。また、触媒層において電極反応を円滑に進行させる為には、触媒粒子（又は炭素粒子表面に白金を還元法で析出させた触媒）／高分子固体電解質を1／9～5／5の重量比率になるようにすることが望ましい。ところで表1に示した如く高分子固体電解質の重量に対してシリカが0.01～50重量%の範囲で含有されることが触媒層の比抵抗及び含水率を改良できるので、触媒層に対して0.0006～31重量%に相当するシリカを含有させることが望ましい。また、高分子固体電解質はイオン交換膜に用いたのと同じものを用いることが好ましい。また、シリカを触媒層に含有させる場合は、イオン交換膜に記載したと同様に、触媒粒子（又は炭素粒子表面に白金を還元法で析出させた触媒）、高分子固体電解質、シリカ及び／又はシリカファイバーを夫々メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の親水性の溶剤に懸濁又溶解させた状態で混合すると、触媒層の比抵抗が小さくなるので望ましい。

【0015】以上説明したように、本発明の高分子固体電解質型燃料電池では、イオン交換膜、カソード触媒層、アノード触媒層のうち、その1つにシリカ及び／又は

シリカファイバーが含有される場合にも、夫々の効果により電池性能を高めることができるが、少なくとも、イオン交換膜には含有されていることが望ましい。しかし、本発明の高分子固体電解質型燃料電池の大きな特徴は、イオン交換膜、カソード触媒層、アノード触媒層の全てにシリカ及び／又はシリカファイバーが含有されることにより電池性能を顕著に向上させることができると共に、無加湿で運転を行うことができることである。即ち、このシリカ含有により、カソード触媒層での電極反応により水が生成されると、カソード触媒層では生成水の反応ガス中への揮散を防止し、また、カソード触媒層の余剰水のイオン交換膜及びアノード触媒層側への逆拡散を助ける。これにより、本発明の高分子固体電解質燃料電池は、電池系内の水分がクロズドシステムで移動、逆拡散が行われるので、電池系外からの加湿を必要とせずに運転することができる。

【0016】尚、イオン交換膜、カソード用触媒層、アノード用触媒層に含有されるシリカ及び／又はシリカファイバーの各含有率は、電池系内の水分の移動、逆拡散のバランスから上記した含有率の範囲内で変えることが望ましい。例えば乾燥し易いアノード用触媒層側にシリカ及び／又はシリカファイバーを多く含有させ、水が生成されるカソード用触媒層にシリカ及び／又はシリカファイバーを少なめに含有させることができる。この場合、アノード触媒層とイオン交換膜の接合面の少なくとも一面に塗布したシリカ及び／又はシリカファイバーをホットプレス等の加熱圧着処理等により表面層に埋め込んだ構造にすることも可能である。同様に、アノード用触媒層とアノード集電体の接合面、イオン交換膜とカソード用触媒層の接合面、カソード用触媒層とカソード集電体の接合面においてもシリカ及び／又はシリカファイバーを埋め込んだ構造にすることが可能である。

【0017】以上の如く本発明の高分子固体電解質型燃料電池によれば、イオン交換膜自体のイオン伝導性を改良することができると共に、高分子固体電解質燃料電池の無加湿運転を可能にすることができる。

【0018】

【作用】本発明の高分子固体電解質型燃料電池を構成するイオン交換膜、カソード触媒層、アノード触媒層に夫々シリカ及び／又はシリカファイバーが含有されているので、電池のイオン伝導性が改良され、電池性能を向上させることができる。また、含水率が高くなることにより、カソード用触媒層で生成された水分はアノード用触媒層側に拡散され、イオン交換膜及びアノード用触媒層に水分を供給する。これにより、電池内の水分がクロズドシステムで移動、拡散するので、無加湿運転を行うことができる。

【0019】

【実施例1】次に、本発明に係わる高分子固体電解質型燃料電池の好ましい実施例を記載するが、本実施例は本

発明を限定するものではない。本発明の高分子固体電解質型燃料電池に用いたイオン交換膜は次の製法によって作った。

【0020】まず、ナフィオンの5重量%イソプロパノール溶液（アルドリッチ社製）と、前記ナフィオン重量に対して5重量%相当のシリカ（商品名…アエロジル380、日本アエロジル社製、平均一次粒度0.007 μ m）のイソプロピルアルコール分散液（濃度…5g/l）とを混合して超音波ホモジナイザーで良く攪拌した。次に、この溶液を膜成型容器に流し込み、60°Cで減圧乾燥してイソプロパノールを除去して成膜し、シリカ含有率5重量%及び膜厚0.1mmのイオン交換膜を作成した。尚、押し出し成型又はスクリーン印刷による成膜も可能である。

【0021】また、本発明の高分子固体電解質型燃料電池に用いたカソード触媒層、アノード触媒層は次の製法で作った。まず、炭素粒子の表面に白金を還元法で析出させた触媒と、ナフィオンと、シリカとが1:1:0.05の重量比率になる各エタノール溶液を混合して超音波ホモジナイザーで良く攪拌した。次に、この液を60°Cで減圧乾燥してエタノールを除去した後、乾燥物を破砕し、濾過転写法で集電極のカーボンペーパーに転写し、130°C、5kg/cm²で3秒間ホットプレスして薄板状に成形した。使用したシリカは前記イオン交換膜で使用したものと同じである。この時の触媒層のシリカ含有率は、触媒層の重量に対して2.4重量%であり、カソード触媒層、アノード触媒層ともに同じ含有率とした。

【0022】そして、上記の如く作成した2枚の触媒電極間に上記の如く作成したイオン交換膜を挟み、図1及び図2に示す高分子固体電解質燃料電池を組み立てた。図1及び図2において、1はイオン交換膜、2はカソード触媒層、3はアノード触媒層、4は酸素の供給通路5を有するカソード集電体、6は水素の供給通路7を有するアノード集電体、8はシール材を示している。

【0023】また、比較例として、シリカを含有しない以外は、上記と同様にイオン交換膜、カソード触媒層、及びアノード触媒層を作製して、図2と同様に高分子固体電解質燃料電池を組み立てた。そして、本発明の高分子固体電解質燃料電池と従来の高分子固体電解質燃料電池との電池性能の評価方法として、以下に示す比較テストを実施した。

(1) 本発明の高分子固体電解質型燃料電池は無加湿で運転して比抵抗を測定した。一方、比較例として作成した高分子固体電解質型燃料電池は、水素ガスに加湿した場合及び無加湿の場合について比抵抗を測定した。電池の作動条件は以下の通りであり、比較結果を図3に示す。

【0024】

反応ガス…水素（アノード側）、酸素（カソード側）

セル運転温度…80°C

加湿温度…80°C（加湿した場合）

セル運転圧力…大気圧

図3の結果から明らかなように、本発明の高分子固体電解質型燃料電池は無加湿にも係わらず、その比抵抗は比較例の高分子固体電解質型燃料電池の加湿した時の比抵抗より小さくイオン伝導性が良いことを示した。また、比較例の高分子固体電解質型燃料電池の無加湿した時の比抵抗は、明らかに高い値を示した。

【0025】このことから、本発明の高分子固体電解質型燃料電池は無加湿でも、比較例の高分子固体電解質型燃料電池の加湿した時と比べ同等以上の電池性能を有することが分かった。

(2) また、前記両者の高分子固体電解質型燃料電池ともに無加湿の条件の下に、電流密度350mA/cm²で運転した場合の電池寿命を比較した結果を図4示す。

【0026】図4の結果から明らかなように、本発明の高分子固体電解質燃料電池は、比較例の高分子固体電解質燃料電池と比べ明らかに電池性能が高いことが分かる。また、本発明の高分子固体電解質燃料電池は、無加湿運転にも係わらず500時間後でも安定した電池性能を維持していた。以上の結果から、本発明の高分子固体電解質燃料電池は無加湿運転が可能であることを確認することができた。

【0027】

【実施例2】前記ナフィオンの重量に対して太さ3 μ mのシリカ短繊維を5重量%含有させたイオン交換膜を実施例1と同様の成膜方法で成膜し、高分子固体電解質型燃料電池を作った。尚、イオン交換膜以外は実施例1の高分子固体電解質型燃料電池と同じ構成とした。そして、この高分子固体電解質型燃料電池について、無加湿運転又は加湿運転での比抵抗を測定した。その結果、無加湿運転での比抵抗は7 Ω cmとなり、シリカ繊維を含有させた場合も実施例1と同様の結果を得た。また、加湿運転での比抵抗は5.5 Ω cmとなり、更に小さな比抵抗を得ることができた。

【0028】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る高分子固体電解質燃料電池によれば、イオン交換膜、カソード用触媒層、及びアノード用触媒層のうち少なくともその1つに微細粒子のシリカ及び/又は繊維状のシリカファイバーが含有されていることにより、良好な水分管理ができるので、電池内抵抗を小さくでき、電池の高性能化が図れる。

【0029】イオン交換膜、カソード用触媒層、及びアノード用触媒層の全てに微細粒子のシリカ及び/又は繊維状のシリカファイバーが含有されることにより、無加湿で運転を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る高分子固体電解質型燃料電池の構

成を示す斜視図

【図2】 シール構造を持つ単セルに組立てた本発明に係る高分子固体電解質型燃料電池の断面図

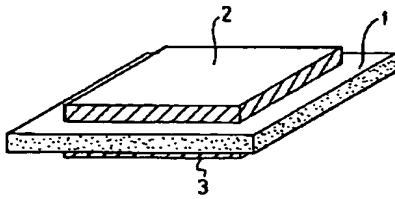
【図3】 本発明の実施例における本発明の高分子固体電解質型燃料電池と比較例の高分子固体電解質型燃料電池との比抵抗を比較したグラフ

【図4】 本発明の実施例における本発明の高分子固体電解質型燃料電池と比較例の高分子固体電解質型燃料電池の電池寿命を比較したグラフ

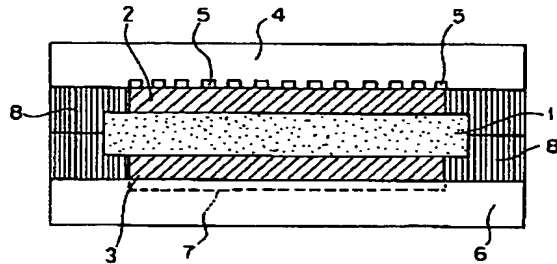
【符号の説明】

- 1…イオン交換膜
- 2…カソード触媒層
- 3…アノード触媒層
- 4…カソード集電体
- 5…酸素供給通路
- 6…アノード集電体
- 7…水素供給通路
- 8…シール材

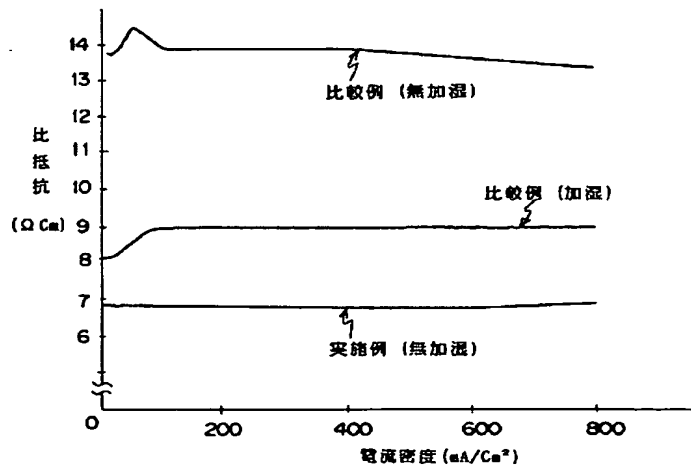
【図1】



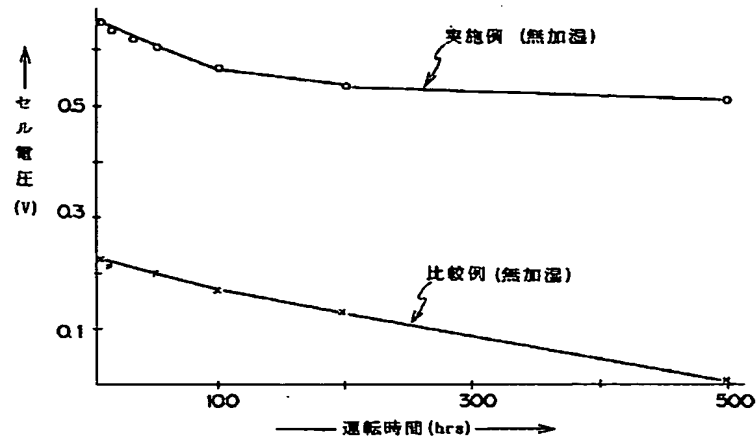
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(71)出願人 000218166
渡辺 政廣
山梨県甲府市和田町2421番地の8

(72)発明者 ポール・ストーンハルト
アメリカ合衆国 06443 コネチカット州
マジソン コテッジ・ロード 17、ビ
ー・オー・ボックス 1220
(72)発明者 渡辺 政廣
山梨県甲府市和田町2412番地8